

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08K 3/14

(11) 공개번호 특1998-024900  
(43) 공개일자 1998년07월06일

(21) 출원번호	특1997-048417
(22) 출원일자	1997년09월24일
(30) 우선권주장	8/718,937 1996년09월24일 미국(US) 8/890,778 1997년07월11일 미국(US)
(71) 출원인	캐보트 코포레이션 마르타 앤 피네칸
(72) 발명자	미국 02109-1806 매사추세츠주 보스턴 스테이트 스트리트 75 카우프만, 블라스타, 브루식 미국 60134 일리노이주 제네바 미스톤 애비뉴 721 왕, 슈밍 미국 60563 일리노이주 네이퍼빌 더코터 서클 1006 주성민, 김영
(74) 대리인	주성민, 김영

심사청구 : 없음

(54) 화학적 기계적 연마용 복수 산화제 슬러리

요약

요소 및 1종 이상의 제2 산화제를 포함하는 화학적 기계적 연마용 슬러리 전구체 조성물이 개시되어 있다. 조성물은 또한 임의로는 유기산 및 연마제를 포함한다. 또한, 과산화수소소요소, 제2 산화제 및 연마제를 포함하는 연마용 슬러리 뿐만 아니라, 2종 이상의 산화제, 유기산 및 연마제를 포함하는 연마용 슬러리도 개시되어 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 조성물을 사용하여 기관으로부터 티탄, 질화티탄 및 알루미늄 합금 합유 층을 제거하는 방법 뿐만 아니라, 전구체로부터 연마용 슬러리를 제조하는 방법도 개시되어 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하나가 과산화수소소요소일 수 있는 2종 이상의 산화제를 포함하는 화학적 기계적 연마용 슬러리에 관한 것이다. 화학적 기계적 연마용 슬러리는 요소를 포함하는 연마용 슬러리 전구체와 과산화수소를 결합시킴으로써 제조될 수 있다. 생성 슬러리는 반도체 제조와 관련된 박막 및 금속층을 연마하는 데 유용하다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 다중 금속층 및 박막을 연마하는 데 특별히 적합한 화학적 기계적 연마용 슬러리에 관한 것으로서, 여기서 층들 또는 막들 중의 하나는 알루미늄 또는 알루미늄 합금 합금으로 이루어지고 또다른 층 또는 박막은 티탄 또는 질화티탄과 같은 티탄 함유 합금 또는 화합물로 이루어진다.

집적 회로는 실리콘 기판내에 또는 기판상에 형성된 수백만개의 활성 소자로 이루어진다. 처음에 서로 단리되어 있는 활성 소자들은 연속(interconnection)되어 기능성 회로 및 성분을 형성한다. 소자는 공지된 멀티레벨(multilevel) 연속을 사용함으로써 연속된다. 연속 구조물은 보통 금속화 제1 층, 연속 층, 금속화 제2 레벨, 및 때로는 후속 금속화 제3 레벨을 갖는다. 도핑된 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 및 도핑되지 않은 이산화규소와 같은 중간레벨(interlevel) 유전체는 실리콘 기판 또는 웨에 상이한 금속화 레벨을 전기적으로 단리시키는 데 사용된다. 상이한 연속 레벨들 사이의 전기 접속은 금속화된 비아를 사용하여 행해진다. 본 명세서에서 참고문헌으로서 채택하는 미국 특허 제4,789,648호에는 다중 금속화 층 및 금속화된 비아를 절연체막으로 제조하는 방법이 기재되어 있다. 유사한 방식으로 금속 접점(contact)이 사용되어 웨에에 형성된 연속 레벨과 소자 사이에 전기 접속이 형성된다. 금속 비아 및 접점은 티탄(Ti), 질화티탄(TiN), 탄탈륨(Ta), 알루미늄-구리(Al-Cu), 알루미늄-실리콘(Al-Si), 구리(Cu), 텅스텐(W), 및 이들의 조합물을 포함하는 여러 금속 및 합금으로 충전될 수 있다. 금속 비아 및 접점에는 일반적으로 질화티탄(TiN) 및(또는) 티탄(Ti)과 같은 접착층이 사용되어 금속층이 SiO<sub>2</sub> 기판에 접착된다. 접점 레벨에서, 접착층은 충전된 금속 및 SiO<sub>2</sub>가 반응하는 것을 방지하는 확산 장벽으로서 작용한다.

하나의 반도체 제조 공정에 있어서, 금속화된 비아 또는 접점은 블랭킷 금속 퇴적에 이어서 화학적 기계적 연마(CMP) 단계에 의해 형성된다. 전형적인 공정에서는, 비아 호일은 중간레벨 유전체(ILD)를 통해 연속선 또는 반도체 기판으로 식각된다. 이어서, 질화티탄 및(또는) 티탄과 같은 얇은 접착층은 일반적인

으로 ILD상에 형성되어 식각된 비아 홀홀로 향하게 된다. 이어서, 금속막은 접착층 위로 비아 홀홀로 블랭킹 되적이다. 뒤적은 비아 홀홀이 블랭킹 되적된 금속으로 충전될 때까지 계속된다. 최종적으로, 과량의 금속은 화학적 기계적 연마 (CMP)에 의해 제거되어 금속 비아가 형성된다. 비아의 제조 및(또는) CMP 공정은 미국 특허 제4,671,851호, 동 제4,910,155호 및 동 제4,944,836호에 개시되어 있다.

전형적인 화학적 기계적 연마 공정에 있어서, 기판은 회전하는 연마 패드와 직접적인 접촉 상태에 있다. 캐리어는 기판의 이면에 대해 압력을 가한다. 연마 과정 동안, 패드 및 테이블은 회전되면서 하강력이 기판에 대해 역으로 유지된다. 통상 슬러리로써도 일컬어지는 연삭 및 화학 반응성 용액이 연마 동안 패드에 도포된다. 슬러리는 연마되는 막과 화학적으로 반응함으로써 연마 공정을 개시한다. 연마 공정은 슬러리가 웨이퍼/패드 계면에 제공되기 때문에 기판에 대한 패드의 회전 움직임에 의해 용이하게 된다. 연마는 절연체상의 목적하는 막이 제거될 때까지 이와 같은 방식으로 계속된다. 슬러리 조성물은 CMP 단계에서 중요한 인자이다. 산화제, 연삭제 및 다른 유용한 첨가제의 선택에 따라, 연마용 슬러리는 제조되어 금속층에 효과적인 연마를 제공하면서 표면 결함, 홀점 및 부식 및 침식을 최소화시킬 수 있다. 또한, 연마용 슬러리를 사용함으로써 티탄, 질화티탄 등과 같은 현행 집적 회로 기술에 사용되는 다른 박막 물질에 대한 조절된 연마 선택성을 제공할 수 있다.

전형적으로, CMP 연마용 슬러리는 산화성 수성 매질내에 현탁된, 실리카 또는 알루미늄과 같은 연삭 물질을 함유한다. 예를 들면, 유 (Yu) 등에게 허여된 미국 특허 제5,244,523호에는 하부 절연층을 약간 제거하면서 예측가능한 속도로 텅스텐을 제거하는 데 유용한, 알루미늄, 과산화수소 및 수산화물 또는 수산화알루미늄을 함유하는 슬러리가 보고되어 있다. 유 (Yu) 등에게 허여된 미국 특허 제5,209,816호는 알루미늄을 연마하는 데 유용한 수성 매질 중 과염소산, 과산화수소 및 고상 연삭 물질을 포함하는 슬러리를 개시하고 있다. 카디엔 (Cadien) 및 펠러 (Feller)에게 허여된 미국 특허 제5,340,370호에는 약 0.1M 포타슘 페리시아나이드, 약 5 중량% 실리카 및 아세트산칼륨을 포함하는 텅스텐 연마용 슬러리를 개시하고 있다. 아세트산이 pH를 약 3.5로 조절하기 위해 첨가된다.

베이어 (Beyer) 등에게 허여된 미국 특허 제4,789,648호는 황산, 질산, 아세트산 및 탈이온수와 함께 알루미늄 연마제를 사용하는 슬러리 배합물이 개시되어 있다. 미국 특허 제5,391,258호 및 동 제5,476,606호에는 수성 매질, 연삭 입자 및 실리카 제거 속도를 조절하는 음이온을 포함하는, 금속 및 실리카의 복합물을 연마하기 위한 슬러리가 개시되어 있다. CMP 분야에 사용하기 위한 다른 연마용 슬러리는 네빌 (Neville) 등에게 허여된 미국 특허 제5,527,423호, 유 등에게 허여된 동 제5,354,490호, 카디엔 등에게 허여된 동 제5,340,370호, 유 등에게 허여된 동 제5,209,816호, 메델린 (Medellin)에게 허여된 동 제5,157,876호, 메델린에게 허여된 동 제5,137,544호 및 코테 (Cote) 등에게 허여된 동 제4,956,313호에 기재되어 있다.

단일 단계로 다중 금속층을 연마하는 데 사용되는 CMP 슬러리는 전형적으로 1개 이상의 금속층에 대해 낮은 연마 속도를 나타낸다는 것이 인지되어 왔다. 그 결과, 연마 단계는 SiO<sub>2</sub>층의 원치않는 침식 및 금속 비아 및(또는) 금속선의 감소를 야기할 수 있는 침식성 연마 조건하에서 길어지거나 또는 운전된다. 이러한 감쇠로 인해 후속 사진 평판 단계 동안 고해상 선을 인쇄할 수 있는 능력을 부여하고 형성된 금속 연속에 보이드 또는 개방 회로의 형성을 야기시킬 수 있는 비(非)평면 비아홀 또는 금속선홀이 형성된다. 또한, 웨이퍼 표면을 가로질러 티탄막, 질화티탄막 및 알루미늄막의 완전한 제거를 보장하기 위해 과도한 연마를 사용하는 경우 감쇠가 증가한다. 그러므로, 집적 회로내에 티탄층을 포함하는 복수개의 금속층을 신뢰성있게 연마하는 CMP 슬러리에 대한 요구가 여전히 남게 된다. 따라서, 티탄을 보다 고속으로 연마하는 신규한 CMP 연마용 슬러리가 현행 CMP 연마용 슬러리가 갖고 있는 현행 기판 제조 신뢰성 문제를 극복하기 위해 요구된다.

게다가, 화학적 기계적 연마용 슬러리 및 그의 전구체를 수송 또는 저장 동안 접하게 되는 잠재적인 안정성 문제를 없애거나 또는 최소화하는 방식으로 배합하려는 요구가 존재한다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 과산화수소소요소를 포함할 수 있는 단일 화학적 기계적 연마용 슬러리에 관한 것이다. 과산화수소소요소는 산화제로써 작용하는 것 이외에, 과산화수소 단독 보다 더 큰 안정성을 제공하는 경향이 있으며, 이로 인해 추가 산화제와 같은 다른 슬러리 성분을 안정화시키는 것이 도움을 받는다.

또한, 화학적 기계적 연마용 슬러리는 알루미늄 합금층, 티탄층 및 질화티탄층을 허용가능한 속도로 연마할 수 있고, 높은 절연체 연마 선택성을 가지면서 티탄, 및 질화티탄에 대해 낮은 연마 선택성을 나타낸다.

또한, 본 발명은 단일 화학적 기계적 연마용 슬러리를 사용하여 집적 회로내의 복수개의 금속층을 연마하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 요소를 포함하고, 사용 전에 과산화수소와 결합되어 과산화수소소요소를 포함하는 화학적 기계적 연마용 슬러리를 제공할 수 있는 화학적 기계적 연마용 슬러리 전구체에 관한 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 일 실시양태는 수성 화학적 기계적 연마용 슬러리이다. 화학적 기계적 연마용 슬러리는 연마제, 약 0.2 내지 약 10.0 중량%의 제1 산화제, 약 0.5 내지 약 10.0 중량%의 제2 산화제, 및 약 0.5 내지 약 3.0 중량%의 1종 이상의 유기산을 포함한다. 화학적 기계적 연마용 슬러리는 pH가 약 2.0 내지 약 8.0이어야 한다.

본 발명의 또다른 실시양태는 기판의 연마 방법이다. 이 방법은 연마제, 약 0.2 내지 약 10.0 중량%의 제1 산화제, 약 0.5 내지 약 10.0 중량%의 제2 산화제, 약 0.5 내지 약 3.0 중량%의 1종 이상의 유기산, 및 탈이온수를 혼합하여 화학적 기계적 연마용 슬러리를 얻는 것을 포함한다. 이어서, 화학적 기계적 연마용 슬러리를 기판에 도포하고, 기판과 관련된 적어도 일부의 티탄층, 적어도 일부의 질화티탄 집착층

및 적어도 일부의 알루미늄 합금 함유 층이 패드가 기판과 접촉하도록 하고 기판에 대해 패드를 움직임으로써 제거된다.

본 발명의 또다른 실시양태는 수성 화학적 기계적 연마용 슬러리이다. 화학적 기계적 연마용 슬러리는 연마제, 과산화수소소요소 및 제2 산화제를 포함한다. 또한, 화학적 기계적 연마용 슬러리는 1종 이상의 유기산을 포함할 수도 있다.

본 발명의 또다른 실시양태는 기판의 연마 방법이다. 이 방법은 연마제, 약 1.5 내지 약 30.0 중량%의 과산화수소소요소, 약 0.2 내지 약 10.0 중량%의 제2 산화제, 약 0.5 내지 약 5.0 중량%의 1종 이상의 유기산, 및 탈이온수를 혼합하여 화학적 기계적 연마용 슬러리를 얻는 것을 포함한다. 이어서, 화학적 기계적 연마용 슬러리를 기판에 도포하고, 기판과 관련된 적어도 일부의 티탄층, 적어도 일부의 질화티탄 접착층 및 적어도 일부의 알루미늄 합금 함유 층이 패드가 기판과 접촉하도록 하고 기판에 대해 패드를 제거함으로써 제거된다.

본 발명의 또다른 실시양태는 요소 및 제2 산화제를 포함하는 CMP 슬러리 전구체이다. CMP 슬러리 전구체는 사용 전에 요소 대 과산화수소가 약 0.75:1 내지 2:1의 몰비로 결합되어 과산화수소소요소 제1 산화제를 포함하는 CMP 슬러리를 제공한다.

본 발명은 산화제를 중의 하나와 과산화수소소요소 수 있는 2종 이상의 산화제를 포함하는 화학적 기계적 연마용 슬러리에 관한 것이다. 본 발명의 조성물은 집적 회로, 박막, 다중 레벨 반도체, 및 웨이퍼를 포함하는 군으로부터 선택된 기판과 관련된 1개 이상의 금속층을 연마하는 데 유용하다. 특히, 본 발명의 화학적 기계적 연마용 슬러리는 티탄층, 질화티탄층 및 알루미늄 합금 함유 층을 포함하는 기판을 단일 단계로 복수개의 금속층 화학적 기계적 연마 공정으로 연마하는 데 사용하는 경우 탁월한 연마 선택성을 나타낸다는 것을 드디어 발견하였다.

본 발명은 화학적 기계적 연마용 슬러리 전구체에 관한 것이다. 전구체는 바람직하게는 요소를 포함한다. 전구체는 사용 전에 과산화수소와 결합되어 과산화수소소요소 산화제를 포함하는 CMP 조성물을 제공한다.

본 발명의 여러 바람직한 실시양태를 상세히 설명하기 전에, 본 명세서에 사용되는 몇몇 용어를 정의하고자 한다. 화학적 기계적 연마용 슬러리 (CMP 슬러리)란 용어는 2종 이상의 산화제, 연마제, 유기산 및 다른 임의의 구성성분을 포함하는 본 발명의 유용한 제품을 말한다. CMP 슬러리는 이에 국한되는 것은 아니지만, 반도체 박막, 집적 회로 박막을 포함하는 다중 레벨의 금속층을 연마하고, CMP 공정이 유용한 모든 다른 막 및 표면에 유용하다. 알루미늄 및 알루미늄 합금 함유 합금이란 용어는 실상은 알루미늄의 전자 이동 특성을 개선시키기 위해, 대부분 알루미늄 함유 금속화 층이 실제로 Al-C와 같은 알루미늄 함유 합금으로 이루어지는 당업계의 숙련자들이 이해하는 범위내에서 본 명세서에서 상호교환적으로 사용된다.

화학적 기계적 연마용 슬러리에 유용한 산화제는 복수개의 금속층을 그의 대응하는 산화물, 수산화물 또는 이온으로 산화시키는 데 도움이 되도록 CMP 슬러리내에 혼입된다. 예를 들면, 본 발명에서 산화제는 금속층을 그의 대응하는 산화물 또는 수산화물로, 예를 들면 티탄을 산화티탄으로, 텅스텐을 산화텅스텐으로, 구리를 산화구리로, 알루미늄을 산화알루미늄으로 산화시키는 데 사용될 수 있다. 본 발명의 산화제는 티탄, 질화티탄, 탄탈, 구리, 텅스텐, 알루미늄, 및 알루미늄/구리 합금과 같은 알루미늄 합금, 및 이들의 여러 혼합물 및 조합물을 포함하는 금속 및 금속 기재의 성분을 기계적으로 연마하여 각각의 산화물층을 제거하기 위해 연마용 슬러리에 혼입될 때 유용하다.

본 발명의 CMP 슬러리의 일 실시양태에서, 제1 산화제는 바람직하게는 과산화수소소요소이다. 과산화수소소요소는 34.5 중량%의 과산화수소와 65.5 중량%의 요소이기 때문에, 상기 개시한 목적하는 산화제 담지량을 달성하기 위해서는 본 발명의 CMP 슬러리에 보다 많은 양의 과산화수소소요소가 포함되어야 한다. 예를 들면, 1.0 내지 12.0 중량%의 산화제는 3배 또는 3.0 내지 36.0 중량%의 과산화수소소요소에 해당한다.

과산화수소소요소 제1 산화제는 전체 화학적 기계적 연마용 슬러리내에 약 1.5 내지 약 3.0 중량% 범위내의 양으로 존재할 수 있다. 과산화수소소요소는 슬러리내에 약 3.0 내지 약 17.0 중량% 보다 바람직하게는 약 5.0 내지 약 12.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 것이 바람직하다.

과산화수소소요소를 포함하는 CMP 슬러리는 수성 용액 중에서 요소와 과산화수소를 약 0.75:1 내지 약 2:1 범위의 몰비로 결합시켜 과산화수소소요소 산화제를 형성함으로써 배합될 수도 있다.

본 발명의 CMP 슬러리는 제2 산화제를 포함한다. 제2 산화제는 알루미늄 및 알루미늄 함유 합금 금속층을 양호한 선택성으로 연마할 수 있어야 한다. 바람직하게는, 제2 산화제는 디퍼설페이트 및 모노퍼설페이트 화합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 과황산암모늄이다. 제2 산화제는 화학적 기계적 연마용 슬러리내에 약 0.2 내지 약 10.0 중량% 범위내의 양으로 존재할 수 있다. 보다 바람직하게는, 제2 산화제는 화학적 기계적 연마용 슬러리내에 약 2.0 내지 약 8.0 중량% 범위내의 양으로 존재할 것이며, 약 3.0 내지 약 5.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명의 CMP 슬러리는 연마제를 포함한다. 연마제는 전형적으로는 금속 산화물 연마제이다. 금속 산화물 연마제는 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 게르마니아, 실리카, 세리아 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 CMP 슬러리는 바람직하게는 약 1.0 내지 약 9.0 중량% 이상의 연마제를 포함한다. 그러나, 본 발명의 CMP 슬러리는 약 3.0 내지 약 6.0 중량%의 연마제를 포함하는 것이 가장 바람직하다.

금속 산화물 연마제는 당업자들에게 공지된 임의의 기술로 제조될 수 있다. 금속 산화물 연마제는 졸-겔, 열수, 또는 플라즈마 공정과 같은 임의의 고온 공정을 사용하거나, 또는 발연 또는 침전 금속 산화물을 제조하는 공정에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게는, 금속 산화물은 발연 또는 침전 연마제이고, 보다 바람직하게는 금속 산화물은 발연 실리카 또는 발연 알루미늄과 같은 발연 연마제이다. 예를 들면, 발연 금속 산화물의 제조 공정은 적합한 원료 증기 (예를 들면, 알루미늄 연마제용 연화알루미늄)의 수소 및 산소의 화염으로의 가수분해를 포함하는 공지된 공정이다. 대략 구형의 용융 입자가 연소 과정에서 형성되며, 그의 직경은 공정 변수에 따라 변화된다. 제1 입자로서 일컬어지는 알루미늄 또는 유사 산화

물의 이들 구형 응응물은 그들의 접착점에서 붕괴되어 서로 응응됨으로써 분자상의 3차원 사슬상 응응물을 형성한다. 응응물을 파괴시키는 데 요구되는 힘은 상당히 크며, 종종 비가역적인 것으로 생각된다. 응응물은 냉각 및 수집 동안 추가로 붕괴되어, 이로 인해 일부 기계적 응힘이 초래되어 집괴물이 형성된다. 집괴물은 반 데르 발스 힘에 의해 함께 느슨하게 유지되는 것으로 생각되며, 적절한 매질 중에서 적절한 분산에 의해 가역적으로, 즉 탈집괴물화 (de-agglomerated)될 수 있다.

첨전 연마제는 고염 (高鹽) 농축물, 산 또는 다른 용고제의 영향하에 수성 매질로부터 목적하는 입자의 용고와 같은 통상의 기술에 의해 제조될 수 있다. 입자들은 당업자들에게 공지된 통상의 기술에 의해 다른 반응 생성물의 잔류물로부터 여과, 세척, 건조 및 분리된다.

바람직한 금속 산화물은 통상 BET로 일컬어지는 브루노어 (S. Brunauer), 에머트 (P.H. Emmet) 및 텔러 (I. Teller)의 방법 (Am. Chemical Society, 제60 권, 제309 페이지 (1938년))으로 계산한 표면적이 약  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $430 \text{ m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 약  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  범위일 것이다. IC 산업에서의 엄격한 순도 요건으로 인해, 바람직한 금속 산화물은 고순도이어야 한다. 고순도란 원료 불순물 및 미량의 가공 오염물과 같은 공공원으로부터의 총 불순물 함량이 전형적으로 1% 미만, 바람직하게는 0.01% (즉, 100 ppm) 미만인 것을 의미한다.

이러한 바람직한 실시양태에서, 금속 산화물 연마제는 입도 분포가 약 1.0 미크론 미만이고, 평균 응집을 직경이 약 0.4 미크론 미만이며, 연마제 응집물들 사이의 반 데르 발스 힘에 반발하여 이 힘을 극복하기에 충분한 힘을 갖는 금속 산화물 응집물로 이루어진다. 이러한 금속 산화물 연마제는 스크래칭, 피트 마크 (pit mark), 디벗 (divot), 및 연마 동안의 다른 표면 결함을 최소화하거나 또는 피하는 데 효과적이라는 것을 드디어 발견하였다. 본 발명의 응집물 입도 분포는 투과 전자 현미경 (TEM)과 같은 공지된 기술을 사용하여 측정할 수 있다. 평균 응집물 직경이란 TEM 화상 분석을 사용할 때, 즉 응집물의 단면적을 기준으로 할 때 평균 상당량의 구형 직경을 의미한다. 힘이란 금속 산화물 입자의 표면 장력 또는 수화력이 입자들 사이의 반 데르 발스 힘에 반발하여 이 힘을 극복하기에 충분하여야 한다는 의미이다.

또다른 바람직한 실시양태에서, 금속 산화물 연마제는 1차 입자 직경이 0.4 미크론 (400 nm) 미만이고 표면적이 약  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  범위내인 분리된 개별 금속 산화물 입자로 구성될 수 있다.

바람직하게는, 금속 산화물 연마제는 금속 산화물의 농축 수분산물로서 연마용 슬러리의 수성 매질내에 혼합되며, 금속 산화물 연마제의 수분산물은 전형적으로는 고형분이 약 3% 내지 약 45%, 바람직하게는 10% 내지 20% 범위내이다. 금속 산화물의 수분산물은 적절한 매질, 예를 들면 탈이온수에 금속 산화물 연마제를 서서히 첨가하는 것과 같은 통상의 기술을 사용하여 콜로이드상 분산물을 형성하도록 제조될 수 있다. 분산물은 전형적으로는 당업자들에게 공지된 고전단 혼합시킴으로써 완성된다. 슬러리의 pH는 등전점으로부터 벗어나게 조정되어 콜로이드상 안정성을 최대화할 수 있다.

본 발명의 CMP 슬러리는 추가로 유기산을 더 포함할 수 있다. 광범위한 통상의 유기산, 유기산염 및 이들의 혼합물이 본 발명의 CMP 슬러리에서 산화를 연마 속도, 예를 들면 일관성, 산, 미관성, 산, 히드록실/카르복실레이트 산, 칼레이트화 산, 비(非)칼레이트화 산, 및 이들의 염에 대한 선택성을 향상시키는 데 사용된다. 바람직하게는, 유기산은 아세트산, 아디프산, 부티르산, 카프로산, 카프릴산, 시트르산, 글루타르산, 클리콜산, 포름산, 푸마르산, 락트산, 라우르산, 말산, 말레산, 말론산, 미리스틴산, 옥살산, 팔미트산, 포탈산, 프로피온산, 피루브산, 스테아르산, 숙신산, 타르타르산, 말레르산, 및 이들의 염을 포함하는 유도체의 군으로부터 선택된다.

유기산 또는 염은 최종 CMP 슬러리내에 개별적으로 또는 다른 유기산 또는 염과 함께 CMP 슬러리의 안정성에 악영향을 미치지 없이 산화를 향상시키기 위해 충분한 양으로 존재하여야 한다. 이와 같이, 유기산은 전형적으로는 슬러리내에 약 0.05 중량% 내지 15 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 5.0 중량% 범위로 존재한다. 유기산 및 그의 염을 포함하는 화학적 기계적 연마용 슬러리의 예는 미국 특허 출원 제08/644,509호에 개시되어 있으며, 이를 본 명세서에서 참고문헌으로서 채택한다. 바람직한 유기산은 숙신산이다. 숙신산이 알루미늄의 표면안정화를 촉진시킨다는 것을 드디어 발견하였으며, 숙신산은 또한 유전층의 제거를 억제시킨다.

다른 공지의 연마용 슬러리 첨가제가 본 발명의 화학적 기계적 연마용 슬러리에 혼입될 수 있다. 한가지 유형의 임의의 첨가제는 연마용 슬러리에 첨가되어 티탄 및 탄탈륨과 같은 웨이퍼내의 장벽층의 연마 속도를 더욱 개선 또는 향상시킬 수 있는 무기산 및(또는) 그의 염이다. 유용한 무기 첨가제로는 황산, 인산, 질산, 암모늄염, 칼륨염, 나트륨염 또는 다른 황산염 및 인산염의 양이온염이 포함된다.

침강, 응집 및 분해에 대한 산화제를 포함하는 연마용 슬러리의 안정화를 촉진시키기 위해, 계면활성제, 안정화제 또는 분산제와 같은 각종 임의의 첨가제를 사용할 수 있다. CMP 슬러리에 계면활성제를 첨가하는 경우, 계면활성제는 음이온계, 양이온계, 비이온계 또는 양쪽성 계면활성제일 수 있거나, 또는 2중 이상의 계면활성제의 조합물이 사용될 수 있다. 또한, 계면활성제를 첨가하는 것이 웨이퍼의 웨이퍼-불균일성 (within-wafer-non-uniformity (W1WNU))를 감소시킴으로써 웨이퍼 표면을 개선하고 웨이퍼 홈점을 감소시키는 데 유용할 수 있다는 것도 드디어 발견하였다. 본 발명의 CMP 슬러리에 유용한 바람직한 안정화제의 비제한적인 예로는 이에 국한되는 것은 아니지만, 아미노트리메틸렌포스포산, 1-히드록시메틸렌-4-디포스포산, 헥사메틸렌디아민테트라메틸렌 포스포산 및 디에틸렌테트라민 펜타메틸렌포스포산과 같은 포스포산이 포함된다. 1중 이상의 안정화제가 본 발명의 CMP 슬러리내에 슬러리 안정성을 측정가능한 정도로 개선시키기 위해 충분한 양으로 존재할 수 있다. 포스포산 안정화제는 일반적으로 슬러리내에 약 100 ppm 내지 약 5.0 중량% 범위의 양으로 존재할 것이다. 1중 이상의 포스포산을 본 발명의 CMP 슬러리에 첨가하는 것은 금속성 부식을 억제할 수도 있다.

일반적으로, 본 발명에 사용될 수 있는 계면활성제와 같은 첨가제의 양은 슬러리의 효과적인 입체 안정화를 달성하기에 충분하여야 하며, 전형적으로는 선택된 특정 계면활성제 및 금속 산화물 연마제의 표면 특성에 따라 좌우될 것이다. 예를 들면, 선택된 계면활성제가 충분하게 사용되지 않는 경우, 안정화에 거의 또는 전혀 영향을 미치지 못할 것이다. 한편, CMP 슬러리에 너무 많은 계면활성제가 존재하는 경우

슬러리의 원치않는 발포 및(또는) 엉김을 초래할 수 있다. 그 결과, 계면활성제와 같은 안정화제는 일반적으로 약 0.001 중량% 내지 10 중량% 범위로 존재하여야 한다. 또한, 첨가제는 슬러리에 직접 첨가되거나 또는 공지된 기술을 이용하여 금속 산화를 연마제의 표면상에 처리될 수 있다. 어느 경우에도, 첨가제의 양은 연마용 슬러리의 목적하는 농도를 달성하도록 조정된다.

본 발명의 CMP 슬러리의 pH는 CMP 공정의 조절을 용이하게 하기 위해 약 2.0 내지 약 8, 바람직하게는 약 3.5 내지 약 6 범위로 유지되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 발명의 CMP 슬러리의 금속 표면막 표면안정화 능력은 높은 pH, 예를 들면 8 보다 큰 pH에서 타협한다는 것을 드디어 관찰하였다. 마찬가지로, 슬러리 취급 문제 및 기판 연마 품질 문제가 본 발명의 CMP 슬러리의 pH가 너무 낮은, 예를 들면 2 미만의 경우에 접하게 된다. 본 발명의 CMP 슬러리의 pH는 임의의 공지된 산, 염기 또는 아민을 사용하여 조정될 수 있다. 그러나, 수산화암모늄 및 아민, 또는 질산, 인산, 황산 또는 유기산과 같이 금속 이온을 함유하지 않는 산 또는 염기를 사용하는 것이 원치않는 금속 성분이 본 발명의 CMP 슬러리내로 도입되는 것을 피하는 데 바람직하다.

본 발명의 화학적 기계적 연마용 슬러리는 질화티탄 (TiN) 알루미늄 함유 층 및 특히 Al-Cu 금속층에 대해 높은 연마 속도 뿐만 아니라 높은 티탄 (Ti) 연마 속도를 갖는다는 것을 드디어 발견하였다. 게다가, 화학적 기계적 연마용 슬러리는 유전 절연층에 대해 바람직한 낮은 연마 속도를 나타낸다.

본 발명의 화학적 기계적 연마 슬러리의 한가지 중요한 응용분야는 티탄, 알루미늄 및 Al-Cu와 같이 알루미늄을 함유하는 합금을 포함하는 박층막에 대한 화학적 기계적 연마이다. 이러한 연마 분야에서, 단일 연마용 슬러리는 티탄, 질화티탄 및 알루미늄 함유 합금 함유 층을 연마하는 데 효과적이다. 본 발명의 CMP 슬러리는 바람직하게는 약 2:1 내지 약 1:2, 바람직하게는 약 1:1.25 내지 약 1.25:1의 Al-Cu 대 티탄 [Al-Cu:Ti] 연마 선택성 및 Al-Cu 대 TiN [Al-Cu:TiN] 연마 선택성을 나타낸다. 동시에, 본 발명의 CMP 슬러리는 매우 낮은 유전체 (SiO<sub>2</sub>) 연마 속도, 바람직하게는 40 Å/분 미만의 SiO<sub>2</sub> 연마 속도를 나타낸다.

CMP 슬러리는 당업자들에게 공지된 통상의 기술을 사용하여 제조할 수 있다. 전형적으로는, 산화제 및 임의의 모든 첨가제를 수성 매질, 예를 들면 탈이온수 또는 증류수에 이러한 성분이 매질내에 완전히 용해될 때까지 낮은 전단 조건하에 소정의 농도로 혼합한다. 발연 알루미늄과 같은 금속 산화물 연마제의 농축 분산물을 매질에 첨가하여 최종 CMP 슬러리 중 연마제의 목적하는 담지 수준으로 희석시킨다.

본 발명의 CMP 슬러리는 하나의 포장 (package) 시스템 (안정한 수성 매질 중 산화제, 연마제 및 첨가제)로서 공급될 수 있다. 그러나, 가능한 CMP 슬러리 열화를 피하기 위해, 제1 포장은 제1 산화제를 포함하고 제2 포장은 제2 산화제를 포함하는 2개 이상의 포장 시스템을 사용하는 것이 바람직하다. 나머지 성분, 연마제, 유기산 및 임의의 모든 첨가제는 제1 용기, 제2 용기, 또는 제3 용기에 배치될 수 있다. 그러나, 제1 산화제가 과산화수소요소의 경우에는 건조 고형의 산화제들은 모두 제1 용기내에 배치되고 나머지 수성 구성성분은 제2 용기내에 배치될 수 있다.

제1 용기 또는 제2 용기내의 성분은 건조 형태일 수 있으며, 이 때 대응하는 용기내의 성분은 수분산물 형태일 수 있다. 예를 들면, 제1 용기는 수성 형태의 제1 산화제를 포함할 수 있으며, 이 때 제2 용기는 연마제, 제2 산화제 및 유기산의 수분산물을 포함할 수 있다. 별법으로, 제1 용기는 연마제와 제1 산화제의 수분산물을 포함할 수 있고, 이 때 제2 용기는 수성 형태의 제2 산화제와 유기산을 포함할 수 있다. 본 발명의 CMP 슬러리의 구성성분의 다른 2개의 용기 조합은 당업자들이 잘 알 수 있다.

개별 포장 (multi-package) CMP 슬러리 시스템은 웨이퍼의 목적하는 금속층상에 사용하기에 적절한 임의의 표준 연마 설비와 함께 사용될 수 있다. 개별 포장 시스템은 1종 이상의 CMP 슬러리 성분을 2개 이상의 용기내에 수성 또는 건조 형태로 포함한다. 개별 포장 시스템은 여러 용기로부터의 성분을 목적하는 양으로 혼합 사용되어 2종 이상의 산화제, 연마제 및 유기산을 상술한 양으로 포함하는 CMP 슬러리를 제공한다.

본 발명의 CMP 슬러리는 미산화수소 연마 속도를 약 40 Å/분 보다 높게 상당히 증가시키지는 않는다. 그러나, 본 발명의 CMP 슬러리는 알루미늄 및 Al-Cu와 같은 알루미늄 함유 합금에 대해 높은 연마 속도를 유지하면서 티탄 또는 질화티탄의 연마 속도를 상당히 증가시킨다. 따라서, 본 발명의 CMP 슬러리는 티탄, 질화티탄 및 Al-Cu의 연마 선택성을 조절하는 데 효과적이다. 본 발명의 연마용 슬러리는 반도체 집적 회로 제조시 여러 단계 동안 사용되어 표면 결함 및 흠집을 최소화시키면서 목적하는 연마 속도로 효과적인 연마를 제공할 수 있다.

과산화수소요소를 포함하는 본 발명의 CMP 슬러리는 사용하기 직전에 요소 및 임의의 다른 유용한 슬러리 성분을 포함하는 슬러리 전구체에 과산화수소를 첨가하여 과산화수소요소를 함유하는 CMP 슬러리를 제공하도록 배합될 수 있다. 요소 함유 슬러리 전구체로부터 본 발명의 CMP 슬러리를 배합함으로써, 과산화수소 함유 슬러리와 관련된 안정성, 수송 및 안전성 문제가 없어지며, 이는 요소 함유 CMP 슬러리 전구체가 제조되어 사용될 위치로 수송되어, CMP 슬러리를 사용하기 직전에 현장에서 이용가능한 과산화수소와 혼합될 수 있기 때문이다.

본 발명의 바람직한 슬러리 전구체는 요소 및 1종 이상의 제2 산화제의 건조 또는 수성 혼합물을 포함할 것이다. 추가 구성성분은 1종 이상의 연마제, 1종 이상의 유기산 및 CMP 슬러리내에 유용한 계면활성제와 같은 임의의 다른 첨가제를 포함하는 요소 함유 슬러리 전구체에 혼합될 수 있다.

본 발명의 가장 바람직한 슬러리 전구체는 상기 개시된 양의, 약 2.0 내지 약 24.0 중량% 요소, 발연 알루미늄, 과산화암모늄 및 속신산의 수분산물을 포함한다.

개별 포장 CMP 슬러리 시스템은 웨이퍼의 목적하는 금속층상에 사용하기에 적절한 임의의 표준 연마 설비와 함께 사용될 수 있다. 개별 포장 시스템은 적절한 경우, 2개 이상의 용기내에 수성 또는 건조 형태로 1종 이상의 CMP 슬러리 성분을 포함한다. 개별 포장 시스템은 슬러리를 기판에 도포하기 전에 또는 도포 시에 여러 용기로부터의 성분들을 목적하는 양으로 혼합하여 1종 이상의 제1 산화제, 1종 이상의 제2 산화제, 1종 이상의 유기산 및 1종 이상의 연마제를 상술한 양으로 포함하는 CMP 슬러리를 제공하도록 함으

로써 사용된다.

바람직한 포장 시스템은 알루미늄, 요소, 과황산암모늄 및 속신산을 포함하는 CMP 슬러리 전구체를 포함하는 제1 용기 및 과산화수소를 포함하는 제2 용기를 포함한다. 연마 위치에서, CMP 전구체와 과산화수소는 연마할 때 측정된 양으로 결합되어 본 발명의 CMP 슬러리를 제공한다.

본 발명자들은 2종의 산화제를 포함하는 CMP 슬러리가 티탄, 질화티탄 및 Al-Cu를 포함하는 다중 금속층을 높은 속도로 연마할 수 있으며, 이 때 유전층에 대해 허용가능한 낮은 연마 속도를 나타낸다는 것을 드디어 발견하였다.

본 발명의 성분을 사용하는 바람직한 방법 뿐만 아니라, 본 발명의 바람직한 실시양태를 하기 실시예를 들어 설명한다.

#### 실시예 1

본 실시예에서는, 4.0 중량% 과황산암모늄, 3.0 중량% 속신산, 미국 일리노이주 오로라 소재의 캐보트 코포레이션 (Cabot Corporation)의 마이크로일렉트로닉스 머티리얼스 디비전 (Microelectronics Materials Division)이 시판하는 SEMI-SPERSE (등록상표) W-A355의, 5.0 중량% 발연 알루미늄 연마제, 및 0 또는 3.0 중량% 과산화수소를 포함하고, 슬러리의 나머지는 탈이온수로 구성되는 2종의 CMP 슬러리를 사용하여 CMP 연마를 수행하였다. 슬러리의 pH는 수산화암모늄을 사용하여 5.0으로 조정하였다.

CMP 슬러리를 두께가 2000 Å인 Ti 코팅된 블랭킷 웨이퍼에 도포하였다. 웨이퍼를 IPEC 플라너 (IPEC Planar)사가 제작한 IPEC 472 공구에 위치시켰다. 웨이퍼에 73.5 atm (5 psi)의 하강력, 45 rpm의 테이블 속도, 및 60 rpm의 스피ن 속도를 가하였다. CMP 슬러리를 로델사 (Rodel, Inc.)가 제작한 XMGH 1158 패드에 200 ml/분의 속도로 도포하였다.

과산화수소를 함유하지 않는 CMP 슬러리의 티탄 제거 속도는 8.6 nm/분이고, Al-Cu/티탄 선택성은 23 보다 컸다. 3.0 중량% 과산화수소를 함유하는 CMP 슬러리의 티탄 제거 속도는 200 nm/분이고, 티탄/Al-Cu 선택성은 1:1이었다. 두 시험에서, Al-Cu 제거 속도는 약 200 nm/분이었다.

#### 실시예 2

본 실시예에서는, 본 발명의 CMP 슬러리의 알루미늄 연마 속도 및 Ti, TiN 및 SiO<sub>2</sub> 선택성에 대한 변화되는 용액 pH의 효과를 연구하였다. 본 실시예에서는, 다음 조성: 4.0 중량% 과황산암모늄, 3.0 중량% 속신산, 3.0 중량% 과산화수소, 및 5.0 중량% 발연 알루미늄 연마제 (W-A355)를 갖고, 나머지는 탈이온수인 본 발명의 CMP 슬러리를 사용하였다. 슬러리의 pH는 수산화암모늄을 사용하여 조정하여 2종의 슬러리를 얻었으며, 제1 슬러리의 pH는 3.5이고, 제2 슬러리의 pH는 5.0이었다.

CMP 슬러리를 Al, Ti, TiN 및 SiO<sub>2</sub> 블랭킷 코팅된 웨이퍼에 도포하였다. 웨이퍼를 IPEC 472 공구에 위치시키고, 73.5 atm (5 psi)의 하강력, 45 rpm의 테이블 속도, 및 60 rpm의 스피ن 속도를 사용하여 연마하였다. CMP 슬러리를 XMGH 1158 패드에 200 ml/분의 속도로 도포하였다. 하기 표 1에 본 실시예의 결과를 요약한다.

[표 1]

	pH 3.5	pH 5.0
Al 제거 속도:	350 nm/분	600 nm/분
Al WNU	7.6%	14%
Ti에 대한 선택성	1.72:1	1.61:1
TiN에 대한 선택성	1.79:1	3.9:1
SiO <sub>2</sub> 에 대한 선택성	88:1	n/m
디싱 (dishing), 50 $\mu\text{m}$	57 nm	40.5 nm
디싱 (dishing), 128 $\mu\text{m}$ **	198 nm	164 nm
침식	65 nm	54 nm
* 결과는 AlCu 1.5 $\mu\text{m}$ 로 피복된 750 nm의 초기 특징 깊이를 기준으로 함.		
** 결과는 AlCu 0.8 $\mu\text{m}$ 로 피복된 750 nm의 초기 특징 깊이를 기준으로 함.		

상기 표 1에 개시된 연마 결과로부터, 본 발명의 CMP 슬러리가 폭넓은 pH 범위에서 유용하다는 것을 명백히 알 수 있다.

#### 실시예 3

본 실시예에서는, 티탄 용해에 대한 본 발명의 CMP 슬러리에 대한 포스폰산의 첨가 효과를 조사하였다. 본 실시예에서는, 4.0 중량% 과황산암모늄, 3.0 중량% 속신산, 3.0 중량% 과산화수소, 5.0 중량% 알루미늄 연마제 (W-A355) 및 탈이온수로 이루어지는 CMP 슬러리를 사용하였다. CMP 슬러리를 소량의 아미노트리메틸렌포스폰산을 첨가하면서 그리고 첨가하지 않으면서 전기화학 셀에 도입하고, 새로이 연삭된 표면의 Ti 용해 속도를 연삭이 중지된 지 5분 후에 전기화학 기술에 의해 측정하였다. 포스폰산이 Ti 용해를 억제시키는 것을 나타내는 결과를 하기 표 2에 요약한다.

[표 2]

슬러리 pH	% 포스폰산	Ti 용해 속도 (Å/분)
3.5	0	3.4
5.0	0	6.0
5.0	0.1	3.0
5.0	0.5	1.3
5.0	1.0	1.0
8.05	0	68
8.05	1.0	3.4

이를 실시예의 결과는 제1 산화제 및 제2 산화제를 포함하는 CMP 슬러리가 단일 연마 단계로 금속화의 다중 층의 연마에서 폭넓은 pH 범위에서 유용하다는 것을 나타낸다. 또한, 이 결과는 본 발명의 CMP 슬러리에 안정화제를 첨가하는 것이 금속 기판의 금속층의 부식을 억제시킨다는 것도 나타낸다.

실시예 4

본 실시예에서는 유용한 CMP 산화제로서의 과산화수소소요소 및 과산화수소의 효과를 비교하였다. 구체적으로는, 본 실시예에서는 2종의 산화제의 시간에 따른 안정성을 비교하였다.

다음 조성을 갖는 4종의 슬러리를 수성 매질 (탈이온수) 중에서 제조하였다. 각각의 슬러리는 SEMI-SPERSE (등록상표) W-A355 알루미늄 분산물을 사용하여 제조하고 탈이온수를 사용하여 5 중량% 알루미늄으로 희석하였다.

슬러리 A: 5% 알루미늄, 3% 과산화수소 [HP], 3% 숙신산, 원래의 pH = 3.50.

슬러리 B: 5% 알루미늄, 8.5% 과산화수소소요소 [UHP] (약 3.0 중량% 수성 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 해당함), 3% 숙신산, 원래의 pH = 3.55.

슬러리 C: 5% 알루미늄, 3% 과산화수소 [HP], 4% 과황산암모늄, 3% 숙신산, 원래의 pH = 4.00.

슬러리 D: 5% 알루미늄, 8.5% 과산화수소소요소 [UHP] (약 3.0 중량% 수성 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 해당함), 4% 과황산암모늄, 3% 숙신산, 원래의 pH = 4.00.

슬러리 A 및 B를 실온에서 7주 동안 방치하였다. 슬러리 A 및 B의 시료의 pH를 주기적으로 분석하여 산성 용액 중의 과망간산칼륨으로 적정하여 활성 과산화물의 백분율을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[표 3]

슬러리 A 및 B의 안정성 연구

	활성 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %		pH	
	슬러리 A	슬러리 B	슬러리 A	슬러리 B
	HP	UHP	HP	UHP
0주	3.35	3.28	3.50	3.55
1주		3.30		3.48
2주	2.85		3.62	
3주		3.24		3.52
5주		3.12		3.49
7주	1.82		3.54	
1주 당 평균 변화율	-0.22	-0.03	0.006	-0.012

시험 결과로부터, 과산화수소를 포함하는 슬러리 중의 활성 과산화물이 과산화수소소요소를 포함하는 슬러리 보다 훨씬 더 빠른 속도로 열화된다는 것을 알 수 있다. 2종의 슬러리에 대한 pH 안정성은 유사하였다.

슬러리 C 및 D의 과산화물 활성, 과황산염 산화제의 활성 및 pH를 상기한 바와 같이 측정하였다. 슬러리 C 및 D의 안정성 평가 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[표 4]

슬러리 C 및 D의 안정성 연구

	활성 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %		과산화수소 %		pH	
	슬러리 C	슬러리 D	슬러리 C	슬러리 D	슬러리 C	슬러리 D
0일	3.10	3.21	4.27	4.11	4.00	4.00
1일	3.13		4.09		3.74	
2일	3.08		3.73		3.61	
3일	2.96	3.21	3.15	3.89	3.26	3.90
4일	2.90	3.14	2.69	4.16	2.84	3.86
5일		3.15		4.18		3.86
6일		3.09		4.06		3.81
7일		3.06		4.02		3.77
11일		3.06		3.98		3.68
1일 당 평균 변화율	-0.05	-0.01	-0.40	-0.01	-0.29	-0.03

표 4에 나타난 안정성 데이터로부터, 과산화수소소요소를 포함하는 슬러리의 활성이 과산화수소를 포함하는 슬러리 보다 훨씬 더 안정하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 표 4에 나타난 결과로부터, 과산화수소소요소가 제2 산화제를 안정화시키고 시간에 따른 그의 열화를 상당히 억제시킨다는 것도 알 수 있었다. 따라서, 과산화수소소요소는 2종 이상의 산화제를 포함하는 CMP 슬러리에서 산화제로서 그리고 안정화제로서 모두 작용하여, 산화제 활성의 손실이 없이 사용하기 여러 날 전에 과산화수소소요소가 혼합된 슬러리를 제조하는 것을 가능하게 한다.

실시에 5

슬러리 C 및 D의 연마 성능을 상기 실시예 1에 개시된 방법에 따라 평가하였다. 연마 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

[표 5]

슬러리 C 및 D의 연마 결과

	슬러리 C	슬러리 D
AI 속도 (평균)	4922	5195
TiN 속도 (평균)	3724	3767
TiN에 대한 선택성	1.32	1.38
Ti 속도 (평균)	2754	2772
Ti에 대한 선택성	1.79	1.87
산화물 속도 (평균)	97	67
산화물에 대한 선택성	50.9	77.5

연마 결과로부터, 2종의 슬러리는 모두 여러 금속층을 연마하는 데 효과적이라는 것을 알 수 있다. 또한, 과산화수소소요소가 혼합된 슬러리 D는 과산화수소 함유 슬러리 C 보다 산화물층에 대해 목적하는 더 높은 선택성을 나타낸다.

본 발명을 구체적인 실시양태를 들어 설명하였지만, 본 발명의 정신으로부터 벗어남이 없이 변형이 행해 질 수 있다는 것이 이해될 것이다. 본 발명의 범위는 발명의 상세한 설명 및 실시예에 개시된 본 발명의 설명에 의해 제한되는 것으로 여겨져서는 안되며, 그 보다는 다음의 특허청구범위에 의해 한정된다.

발명의 요약

본 발명에 따르면, 화학적 기계적 연마용 슬러리 전구체 조성물을 제조할 수 있다. 또한, 본 명세서에 기재된 조성물을 사용하여 기판으로부터 티탄, 질화티탄 및 알루미늄 합금 함유 층을 제거할 수 있으며, 상기 전구체로부터 연마용 슬러리를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 수성 매질, 연마제, 약 0.2 내지 약 10.0 중량%의 제1 산화제, 약 0.5 내지 약 10.0 중량%의 제2 산화제, 및 약 0.5 내지 약 15.0 중량%의 1종 이상의 유기산을 포함하며, pH가 약 2.0 내지 약 8.0 범위내인 화학적 기계적 연마용 슬러리 조성물.

청구항 2. 제1항에 있어서, 제1 산화제가 히드록실 라디칼을 통해 분해되는 1종 이상의 퍼옥시 화합물인 조성물.

청구항 3. 제1 또는 2항에 있어서, 제1 산화제가 과산화수소, 과산화수소소요소 및 그의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 조성물.



- 청구항 4. 연마제, 과산화수소요소, 및 1종 이상의 제2 산화제를 포함하는 화학적 기계적 연마용 슬러리 조성물.
- 청구항 5. 제4항에 있어서, 상기 과산화수소요소가 상기 조성물내에 1.5 중량% 내지 30.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 것인 조성물.
- 청구항 6. 제5항에 있어서, 상기 과산화수소요소가 상기 조성물내에 5.0 중량% 내지 12.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 것인 조성물.
- 청구항 7. 요소, 및 1종 이상의 제2 산화제를 포함하는 화학적 기계적 연마용 슬러리 전구체 조성물.
- 청구항 8. 제7항에 있어서, 상기 조성물이 연마제를 더 포함하는 조성물.
- 청구항 9. 제1 내지 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 약 0.2 내지 약 10.0 중량%의 제2 산화제를 포함하는 조성물.
- 청구항 10. 제1 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 산화제가 디퍼셀페이트 염, 디퍼셀페이트 산, 모노퍼셀페이트 염, 모노퍼셀페이트 산, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물인 조성물.
- 청구항 11. 제1 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 산화제가 과황산암모늄인 조성물.
- 청구항 12. 제4 내지 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 유기산을 더 포함하는 조성물.
- 청구항 13. 제12항에 있어서, 상기 유기산이 상기 조성물내에 약 0.5 중량% 내지 약 15.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 것인 조성물.
- 청구항 14. 제1 내지 3, 12 및 13항 중 어느 한 항에 있어서, 유기산이 숙신산인 조성물.
- 청구항 15. 제1 내지 14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 계면활성제를 더 포함하는 조성물.
- 청구항 16. 제1 내지 15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물이 1종 이상의 안정화제를 더 포함하는 조성물.
- 청구항 17. 제1 내지 6 및 8 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서, 연마제가 금속 산화물인 조성물.
- 청구항 18. 제1 내지 6 및 8 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서, 연마제가 금속 산화물의 수분산물인 조성물.
- 청구항 19. 제17 또는 18항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 입도 분포가 약 1.0 미크론 미만이고 평균 응집물 직경이 약 0.4 미크론 미만인 금속 산화물 응집물로 이루어지는 것인 조성물.
- 청구항 20. 제17 또는 18항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 1차 입경이 0.400 미크론 미만이고 표면적이 약  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  범위내인 분리된 개별 금속 산화물 구체로 이루어지는 것인 조성물.
- 청구항 21. 제17 내지 19항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 산화물 연마제의 표면적이 약  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $430 \text{ m}^2/\text{g}$  범위내인 조성물.
- 청구항 22. 제20 또는 21항에 있어서, 금속 산화물 연마제의 표면적이 약  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  범위내인 조성물.
- 청구항 23. 제17 내지 22항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 침전 금속 산화물 연마제 및 발연 금속 산화물 연마제로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 조성물.
- 청구항 24. 제17 내지 23항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 산화물 연마제가 알루미늄, 세리아, 게르마니아, 실리카, 티타니아, 지르코니아 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 것인 조성물.
- 청구항 25. 제17 내지 24항 중 어느 한 항에 있어서, 연마제가 실리카, 알루미늄 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 조성물.
- 청구항 26. 제1 내지 6 및 8 내지 25항 중 어느 한 항에 있어서, 연마제가 약 1.0 내지 약 9.0 중량% 알루미늄인 조성물.
- 청구항 27. 제1항에 있어서, 연마제가 1.0 중량% 내지 9.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 알루미늄이고, 제1 산화제가 0.5 중량% 내지 10.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 과산화수소이며, 제2 산화제가 0.2 중량% 내지 10.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 과황산암모늄이고, 유기산이 0.5 중량% 내지 5.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 숙신산인 조성물.
- 청구항 28. 제4항에 있어서, 연마제가 1.0 중량% 내지 9.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 알루미늄이고, 과산화수소요소가 1.5 중량% 내지 30.0 중량% 범위내의 양으로 존재하며, 제2 산화제가 0.2 중량% 내지 10.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 과황산암모늄인 조성물.
- 청구항 29. 제28항에 있어서, 상기 조성물이 0.5 중량% 내지 5.0 중량% 숙신산을 더 포함하는 조성물.
- 청구항 30. 제7 또는 8항에 있어서, 상기 조성물이 유기산을 더 포함하는 조성물.
- 청구항 31. 제30항에 있어서, 요소가 2.0 중량% 내지 20.0 중량% 범위내의 양으로 존재하고, 제2 산화제가 0.2 중량% 내지 10.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 과황산암모늄이며, 유기산이 0.5 중량% 내지 5.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 숙신산인 조성물.

청구항 32. 제31항에 있어서, 상기 조성물이 1.0 중량% 내지 9.0 중량% 범위내의 양으로 존재하는 알루미늄이나 연마제를 더 포함하는 조성물.

청구항 33. (a) 제7, 8 및 30 내지 32항 중 어느 한 항 기재의 조성물과 과산화수소를 요소 대 과산화수소의 몰비 0.75:1 내지 약 2:1로 혼합하여 연마용 슬러리 조성물을 형성하는 단계,

(b) 연마용 슬러리 조성물을 기판에 도포하는 단계, 및

(c) 패드가 기판과 접촉되게 하고 기판에 대해 패드를 움직임으로써 기판으로부터 금속층의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기판의 연마 방법.

청구항 34. (a) 제1 내지 32항 중 어느 한 항 기재의 연마용 조성물을 기판에 도포하는 단계, 및

(b) 패드가 기판과 접촉되게 하고 기판에 대해 패드를 움직임으로써 기판으로부터 금속층의 적어도 일부를 제거하는 단계를 포함하는 기판의 연마 방법.

청구항 35. 제33 또는 34항에 있어서, 기판이 티탄 접착층 및 알루미늄 합금 함유 층을 포함하고, 티탄층의 적어도 일부 및 알루미늄 합금 함유 층의 적어도 일부를 기판으로부터 제거하는 방법.

청구항 36. 제33 내지 35항 중 어느 한 항에 있어서, 기판이 질화티탄층을 더 포함하고, 질화티탄층의 적어도 일부를 기판으로부터 제거하는 방법.

청구항 37. 제33 내지 36항 중 어느 한 항에 있어서, 화학적 기계적 연마용 슬러리를 패드에 도포한 후 패드가 기판과 접촉되게 하는 방법.

청구항 38. (a) 제7, 8 및 30 내지 32항 중 어느 한 항 기재의 조성물을 포함하는 제1 용기, 및

(b) 과산화수소를 포함하는 제2 용기

를 포함하는 화학적 기계적 연마용 조성물의 개별 포장 (multi-package) 시스템.